

司法物证 鉴定技术



李琼瑶 著



中国民主自由出版社

司法物证鉴定技术

李琼瑶 著

中国民主法制出版社

图书在版编目(CIP)数据

司法物证鉴定技术/李琼瑶著. —北京:中国民主法制出版社, 2005. 1

ISBN 7-80078-963-2

I. 司... II. 李... III. 物证-司法鉴定
IV. D918.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 135199 号

书名/司法物证鉴定技术

SIFAWUZHENGJIANDINGJISHU

作者/李琼瑶 著

出版·发行/中国民主法制出版社

地址/北京市丰台区玉林里 7 号(100054)

电话/63056983 63292534(发行部)

传真/63056975 63056983

经销/新华书店

开本/16 开 787 毫米 × 1092 毫米

印张/85.25 字数/1300 千字

版本/2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

印刷/三河市文昌印刷装订厂

书号/ISBN 7-80078-963-2/D·852

定价/150.00 元

出版声明/版权所有,侵权必究。

(如有缺页或倒装,本社负责退换)

序 言

新中国建立后的半个世纪以来,全国广大的物证鉴定技术人员,坚持“以事实为根据,以法律为准绳”的原则,努力工作,为打击违法犯罪活动,维护社会治安秩序,保卫社会主义事业,发挥了重要作用。同时,自身的技术水平也得到了很大的提高,技术装备不断完善,科研工作和人才培养等都取得了可喜的成果。

公安部物证鉴定中心研究员李琼瑶同志,依靠自己四十年来从事理化研究和物证鉴定技术的深厚功底,认真总结了本身和国内同行积累的大量技术资料、研究成果和办案经验,并结合国外调研材料,写成了《司法物证鉴定技术》一书。此书比较系统地、翔实地介绍和总结了有关司法物证鉴定技术各个领域的内容、方法、手段、器材设备等知识,还提供了较为丰富的科学数据和解析资料。我认为,这对国内从事物证鉴定工作的广大科技人员、办案人员和教学人员,都会有较大的启发、帮助和参考价值。

藉此机会,衷心祝愿从事物证鉴定工作的同志们不断总结、不断前进,为维护国家安全、保卫社会主义建设事业做出更大的贡献。



2004年8月22日

前 言

《中华人民共和国刑事诉讼法》总则第一章中规定：“人民法院、人民检察院和公安机关进行刑事诉讼，必须依靠群众，必须以事实为根据，以法律为准绳。”在总则第五章中明确地指出：“证明案件真实情况的一切事实，都是证据。证据有下列七种：(一)物证、书证；(二)证人证言；(三)被害人陈述；(四)犯罪嫌疑人、被告人供述和辩解；(五)鉴定结论；(六)勘验、检查笔录；(七)视听资料。以上证据必须经过查证属实，才能作为定案的根据”。

物证是证据的主要内容之一，是依照法定程序进行调查、勘验、收集和科学鉴定属实后，提交给主管法院，用于确认尚未证实的案情真相的客观事实；物证是具有大小、形状和分布范围的实物存在，是具有严格的法律性和严密的科学性的客体。

我国的物证鉴定科学事业创建于上世纪中期，经过 50 多年的发展壮大，已日臻成熟。广大公安科技人员随着办案经验的积累和技术装备不断更新，像 DNA 分析、指纹输入与自动识别系统和微量理化物证的红外计算机检索谱库的创建等一系列最新研究成果都获得了国家级科技进步奖，并在物证鉴定和办案中发挥效能。作者认真总结了多年来从事物证鉴定科研和办案的经验，吸收了国内外同行的丰富营养写成此书。力图能系统地、较全面地介绍毒物物证、毒品物证、法医物证、痕迹物证、指纹物证、DNA 分析技术和各种微量理化物证的基本知识：包括物证的品种、分类、化学结构、特性和提取、净化、分离方法，重点介绍物证的鉴定方法和技术，提供了千余幅谱图及图表等科学数据，是广大司法、刑事技术人员和分析测试工作者适用的物证鉴定实用工具书，也是高校，尤其是政法类大中专院校师生的教学参考书。

曾长期担任过全国公安科技领导工作的公安部蒋先进副部长亲自为本书撰写序言，鼓励广大从事物证鉴定工作的同志们应不断总结、不断前进，为维护我国社会安全、保卫社会主义建设事业做出更大的贡献。在成书过程中，也曾得到诸位同行的热情支持和帮助：季安全和刘开会撰写第四章，崔家贵撰写第五章，邓振华、杨士云、潘青、刘光庭、田保中、艾康云、刘寰、阎振宇等同志补充了部分章节的内容，使本书增色不少，在此一并致谢！

受作者水平所限，书中难免会存在缺点和不足，衷心地期望能得到读者们的批评、指正。

二级警监 李琼瑶
教 授

2004 年 8 月 22 日于北京

目 录

第一章 仪器分析法概论	(1)
第一节 红外光谱分析法	(1)
第二节 拉曼光谱分析法	(22)
第三节 扫描电镜能谱法	(27)
第四节 发射光谱分析法	(30)
第五节 气相色谱分析法	(31)
第六节 裂解色谱分析法	(35)
第七节 有机质谱分析法	(38)
第八节 热分析测试方法	(40)
第九节 颜色的测试方法	(43)
第十节 分子遗传分析法	(47)
第十一节 紫外光谱分析法	(49)
第十二节 荧光光谱分析法	(52)
第十三节 液相色谱质谱法	(54)
第二章 毒物物证的鉴定	(60)
第一节 鉴定毒物的意义	(60)
第二节 毒物分类和性质	(62)
第三节 挥发性毒物检验	(78)
第四节 生物碱毒物检验	(83)
第五节 有毒药物的检验	(88)
第六节 军用毒剂的检验	(110)
第七节 农药毒物的检验	(116)
第八节 酒精物证的检验	(126)
第九节 有机质谱法检验	(130)
第三章 毒品物证的鉴定	(137)
第一节 鉴定毒品的意义	(137)
第二节 毒品分类和性质	(138)
第三节 吗啡毒品的检验	(146)
第四节 苯丙胺毒品检验	(153)

第五节	大麻毒品的检验	(164)
第六节	可卡因毒品检验	(167)
第七节	致幻剂毒品检验	(170)
第八节	制毒化学品检验	(175)
第九节	毒品盐类的检验	(176)
第十节	拉曼光谱法检验	(178)
第十一节	有机质谱法检验	(181)
第四章	DNA 检验技术	(187)
第一节	检材提取和保存	(188)
第二节	DNA 提取技术	(195)
第三节	DNA 定量技术	(200)
第四节	PCR 合成技术	(205)
第五节	STR 检验技术	(209)
第六节	VNTR 遗传标记检验	(244)
第七节	DNA 序列多态性检验	(259)
第五章	法医物证的鉴定	(281)
第一节	法医学物证概述	(281)
第二节	血液分型和检验	(285)
第三节	白细胞血型检验	(303)
第四节	血痕物证的检验	(310)
第五节	血痕分型的检验	(320)
第六节	血清蛋白型检验	(327)
第七节	红细胞酶型检验	(342)
第八节	血痕性别的检验	(358)
第九节	精斑物证的检验	(360)
第十节	唾液物证的检验	(374)
第十一节	尿液物证的检验	(376)
第十二节	粪便物证的检验	(378)
第十三节	毛发物证的检验	(378)
第十四节	骨骼牙齿的检验	(382)
第六章	橡胶物证的鉴定	(384)
第一节	橡胶品种和分类	(384)
第二节	橡胶组分的分离	(408)

第三节	橡胶的红外光谱	(413)
第四节	橡胶的裂解色谱	(445)
第五节	橡胶的联用分析	(451)
第六节	橡胶的薄层色谱	(460)
第七节	橡胶的特征检验	(464)
第八节	橡胶热分解检验	(470)
第七章	树脂物证的鉴定	(473)
第一节	树脂品种和组成	(473)
第二节	树脂的特征检验	(504)
第三节	树脂的溶解检验	(509)
第四节	树脂的荧光检验	(513)
第五节	树脂的裂解色谱	(514)
第六节	树脂的红外光谱	(525)
第七节	树脂的系统检验	(560)
第八章	塑料物证的鉴定	(566)
第一节	塑料品种和分类	(566)
第二节	塑料的简单检验	(572)
第三节	塑料的红外光谱	(577)
第四节	助剂的红外光谱	(585)
第五节	塑料的红外解析	(597)
第六节	塑料的裂解色谱	(605)
第七节	塑料的元素分析	(608)
第九章	纤维物证的鉴定	(611)
第一节	纤维分类和组成	(611)
第二节	纤维的红外光谱	(615)
第三节	纤维的系统检验	(634)
第四节	纤维的特征试验	(637)
第五节	显微镜检验纤维	(642)
第六节	纤维染料的检验	(647)
第七节	毛发纤维的检验	(655)
第十章	染料物证的鉴定	(661)
第一节	染料品种和分类	(661)
第二节	染料的红外光谱	(712)

第三节	染料官能团特征	(734)
第四节	染料的颜色检验	(744)
第五节	染料的色谱检验	(750)
第十一章	颜料物证的鉴定	(756)
第一节	颜料分类和组成	(756)
第二节	体质颜料的检验	(759)
第三节	防锈颜料的检验	(762)
第四节	无机颜料的检验	(765)
第五节	有机颜料的检验	(774)
第十二章	油漆物证的鉴定	(792)
第一节	鉴定油漆的意义	(792)
第二节	油漆品种和组成	(793)
第三节	油漆的红外光谱	(796)
第四节	油漆的电镜能谱	(857)
第五节	油漆的裂解色谱	(862)
第六节	油漆的发射光谱	(870)
第七节	油漆的原子吸收谱	(875)
第十三章	油脂物证的鉴定	(879)
第一节	动植物油脂品种	(879)
第二节	油脂的红外光谱	(885)
第三节	矿物油脂的品种	(890)
第四节	油脂提取和净化	(893)
第五节	油脂的荧光检验	(896)
第六节	油脂的薄层色谱	(899)
第七节	油脂的气相色谱	(904)
第八节	油脂的裂解色谱	(909)
第九节	油脂的紫外光谱	(913)
第十节	油脂的点滴检验	(915)
第十四章	爆炸物证的鉴定	(918)
第一节	鉴定爆炸物目的	(918)
第二节	炸药分类和性质	(920)
第三节	民用爆炸物种类	(925)
第四节	炸药的爆炸产物	(930)

第五节	炸药的红外光谱	(931)
第六节	爆炸残留物检验	(954)
第七节	射击残留物检验	(958)
第十五章	有机化工品鉴定	(961)
第一节	烷烃的红外光谱	(961)
第二节	不饱和烃的检验	(967)
第三节	芳烃的红外光谱	(971)
第四节	含氧有机物检验	(976)
第五节	杂环有机物检验	(985)
第六节	含氮有机物的检验	(987)
第七节	含硫有机物检验	(996)
第八节	元素有机物检验	(998)
第九节	有机物点滴检验	(1007)
第十六章	日化用品的鉴定	(1012)
第一节	表面活性剂检验	(1012)
第二节	合成洗涤剂检验	(1046)
第三节	香精香料的检验	(1060)
第四节	日用化妆品检验	(1074)
第五节	日化制品的检验	(1086)
第十七章	文化用品的鉴定	(1092)
第一节	纸和纸板的检验	(1092)
第二节	墨水墨汁的检验	(1117)
第三节	书写时间的检验	(1126)
第四节	胶水胶带的检验	(1130)
第五节	油墨印油的检验	(1158)
第十八章	无机化工品鉴定	(1166)
第一节	玻璃物证的检验	(1166)
第二节	建筑材料的检验	(1176)
第三节	陶瓷制品的检验	(1178)
第四节	无机化学品检验	(1180)
第十九章	土壤矿物的鉴定	(1186)
第一节	土壤物证的检验	(1186)
第二节	煤炭物证的检验	(1193)

第三节	焦炭物证的检验	(1202)
第四节	沥青物证的检验	(1203)
第五节	金属合金的检验	(1209)
第六节	矿物物证的检验	(1214)
第二十章	生化生物的鉴定	(1225)
第一节	树木物证的检验	(1225)
第二节	禾草植物的检验	(1229)
第三节	韧皮植物的检验	(1232)
第四节	氨基酸检验方法	(1235)
第五节	蛋白质检验方法	(1241)
第二十一章	痕迹物证的鉴定	(1247)
第一节	痕迹物证的作用	(1247)
第二节	痕迹物证的勘查	(1250)
第三节	痕迹的鉴定程序	(1254)
第四节	轮胎痕迹的检验	(1257)
第五节	车体痕迹的检验	(1264)
第六节	损伤痕迹的检验	(1269)
第七节	车辆速度的检验	(1272)
第八节	工具痕迹的检验	(1273)
第九节	足迹分析和检验	(1276)
第二十二章	指纹物证的鉴定	(1285)
第一节	指纹的基本概念	(1285)
第二节	指纹结构和类型	(1288)
第三节	指纹的显现方法	(1295)
第四节	指纹显现新器材	(1308)
第五节	指纹的鉴定方法	(1309)
第六节	指纹的自动识别	(1313)
第二十三章	物证的提取方法	(1317)
第一节	提取物证注意点	(1317)
第二节	毒物物证的提取	(1318)
第三节	毒品物证的提取	(1320)
第四节	DNA 检材的提取	(1321)
第五节	法医物证的提取	(1323)

第六节	痕迹物证的提取	(1325)
第七节	指纹物证的提取	(1329)
第八节	树脂塑料的提取	(1332)
第九节	轮胎橡胶的提取	(1333)
第十节	纤维物证的提取	(1335)
第十一节	油漆物证的提取	(1337)
第十二节	油脂物证的提取	(1343)
第十三节	爆炸物证的提取	(1344)
第十四节	其他物证的提取	(1346)
主要参考文献		(1350)

第一章 仪器分析法概论

第一节 红外光谱分析法

红外光谱法是通过研究物质结构与红外吸收光谱之间的关系,进而实现对物质分子(包括未知样品)的定性鉴定和定量测定的一种现代仪器分析方法。它是一类波谱分析方法,属于分子振动光谱的范畴。

一、红外光谱法

(一)红外光谱概述

1. 红外光谱的基本原理

众所周知,所有的分子都是由化学键相连接的原子组成,分子结构中原子和化学键发生简谐振动(见图 1-1)。以乙醇分子的化学结构式($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)为例:乙醇分子是由化学键把一个氧原子(O)、两个碳原子(C)和六个氢原子(H)按照一定的化学规则连接所构成的。为了让初学的读者能理解,我们可以做个形象化的比喻:当把标有 C、H、O 等英文字母注释的化学符号的原子画成一个个小球(见图 1-1 中⊙、⊕、⊗),那么,分子中的化学键就像是连接小球之间的弹簧,小球之间的弹簧既可以进行伸缩振动,也可以进行弯曲振动,不仅可以进行平面振动,也可以进行立体振动,其振动方向而言,彼此间既可以是对称的,也可以是不对称的,总之,整分子结构就是一个处于不停地

振动着的体系。当这个分子受到外来红外光线的照射以后,分子本身就会有选择性地吸收一些红外光,用于补充由于进行化学键之间振动所消耗掉的能量,因此透过该分子之后的红外光的光强会自然减弱;若以波数(单位: cm^{-1})或波长(单位:微米, μm)来记录透过红外光的光强(以横坐标表示),而光的透射率(单位:%)或吸光度以纵坐标表示,我们可以通过红外光谱仪得到了一条表示该分子受红外光照射后其吸收谱带的曲线,这就是红外吸收光谱(简称红外光谱),乙醇的红外光谱如图 1-2 所示。

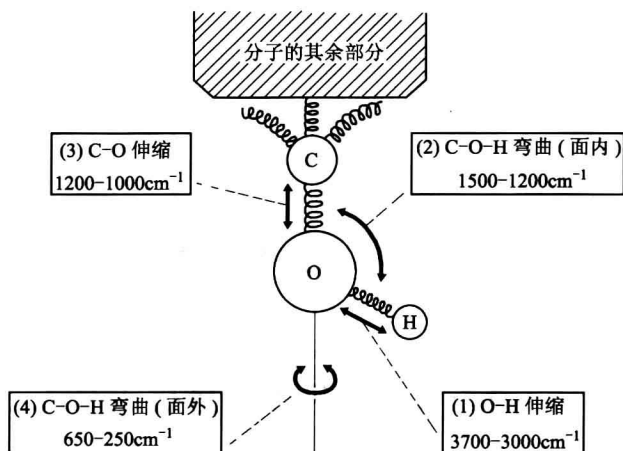


图 1-1 原子和化学键的简谐振动

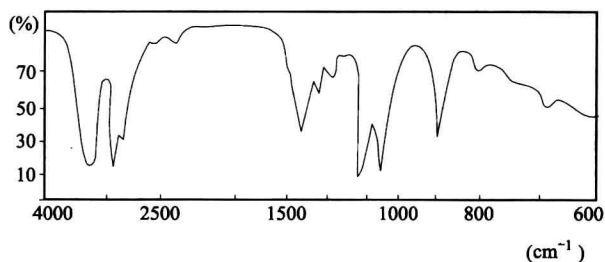


图 1-2 乙醇的红外光谱

2. 红外光谱图表示方法

如图 1-3 所示,红外区域可以划分为三段区域:近红外区(波数: $13500\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 、波长: $0.75\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$)、远红外区(波数: $400\text{cm}^{-1} \sim 10\text{cm}^{-1}$ 、波长: $25\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$)、中红外区(波数: $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 、波长: $2.5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$),通常所谓的红外区仅指波长为 $2.5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ (或 $50\mu\text{m}$)之间的区域而言,中红外区又称基频红外光谱

区,其中,波数为 $4000\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 之间的区域是由分子结构中伸缩振动产生的吸收谱带,称之为简单红外光谱,而中红外区中,波数为 $1500\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 之间的区域,除了有单键的伸缩振动之外,还有由弯曲振动所产生的吸收谱带;当分子结构稍有不同时,其吸收谱带就会出现细微的差异,此区域称之为指纹区。

波长	0.75 μm	2.5 μm	25 μm	1000 μm
可见光	近红外	中红外	远红外	
波数	13500 cm^{-1}	4000 cm^{-1}	400 cm^{-1}	10 cm^{-1}

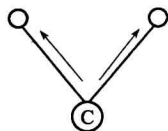
图 1-3 红外区域划分

红外吸收光谱产生的条件,除要求仪器红外光源所发出的红外光具有恰好能满足分子振动能级跃迁时所需要的能量之外,还要提供分子发生偶极矩的改变所消耗的能量;双原子组成的分子进行振动时,一般是只有两个原子之间的相对伸缩振动这一种形式,而由多原子组成的分子进行振动更加复杂,振动形态多样,我们在描述乙醇分子($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)振动形态的表示法时,可以分别描述甲基(CH_3-)、亚甲基($-\text{CH}_2-$)和羟基($-\text{OH}$)三个基团的振动形态,以亚甲基为例:

亚甲基的振动形态表述如下:

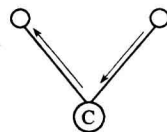
(1) 对称伸缩振动

(振动频率 2853cm^{-1} , 符号 ν_s)



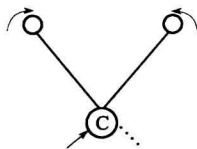
(2) 不对称伸缩振动

(振动频率 2926cm^{-1} , 符号 ν_{as})



(3) 面内弯曲振动—剪式振动(变形振动)

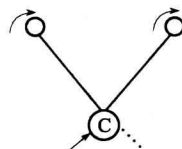
(振动频率 1468cm^{-1} , 符号 δ)



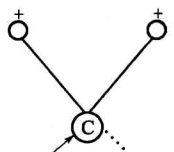
(4) 面内弯曲振动—面内摇摆振动

(振动频率 720cm^{-1} , 符号 ρ)

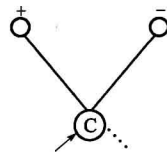
或称 γ (面内)



(5) 面外弯曲振动—面外摇摆振动
(振动频率 1306cm^{-1} , 符号 ω)



(6) 面外弯曲振动—扭曲振动
(振动频率 1250cm^{-1} , 符号 τ)



(注: +、- 表示与纸面垂直方向振动的上、下)或统称 γ (面外)

化合物的红外吸收光谱不仅可以根椐红外吸收峰(谱带)的位置加以表征;还可以用红外吸收峰(谱带)的强度来加以表征。通常,红外谱带的吸收位置在中红外区($4000\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$)时,其峰位主要是由分子结构中化学键两端的原子质量、化学键力常数、结构因素以及外部诸因素所决定的,而吸收峰的强度则决定于分子结构中偶极矩变化的大小,振动时,偶极矩变化越大,其吸收强度也越大;一般说来,极性较强的分子或基团的吸收强度都比较大,如:羰基($\text{C}=\text{O}$)、羟基($-\text{OH}$)等;而极性较弱的分子或基团(如: $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{H}$)的吸收强度则比较小;另外,红外吸收强度还会与分子振动形式及测试溶剂有关,吸收强度的大小一般用透光度(符号 T)来表示,通常只用透光的相对强弱加以描述,表示符号:很强(v_s)、强(S)、中等(m)、弱(W)、很弱(v_w)、可变的(V)、宽的(b)。

3. 红外光谱中的八个重要区段

表 1-1 重要红外光谱区段

波 数 (cm^{-1})	基 团 的 键 振 动 类 型
3750 ~ 3000	$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{NH}}$
3300 ~ 3000	$\nu_{\text{CH}}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}, \text{C}=\text{C}-\text{H}, \text{Ar}-\text{H})$ (极少数可到 2900cm^{-1})
3000 ~ 2700	$\nu_{\text{NH}}(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, \text{C}-\text{H}, -\text{C}(=\text{O})-\text{H})$
2400 ~ 2100	$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
1900 ~ 1650	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (酸, 醛, 酮, 酰胺, 酯, 酸酐)
1675 ~ 1500	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (脂肪族及芳香族) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
1475 ~ 1300	δ $\text{C}-\text{H}$ (面内)
1000 ~ 650	$\delta_{\text{C}-\text{H}}, \text{Ar}-\text{H}$ (面外)

表 1-1 列出了红外光谱中八个重要的区段,表明了红外吸收峰特征频率与分子结构中基团的键振动类型的关系。一方面,各种化合物中某特征的基团(又称官能团),往往具有类似的吸收峰,其相对应的频率就是特征频率,可以根据所绘制的红外光谱图中,特征红外吸收峰情况来分析某基团的存在,进而推断化合物的结构组成;另一方面,由于一个基团的红外振动有多种形态,每种具有红外活性的振动(指能产生偶极矩变化的振动),通常都会相应产生一个红外吸收峰,这些相互依存而又可以佐证的吸收峰通常称之为相关峰,我们可以观察和分析相关峰的存在,与分析特征峰一起来确定某基团的存在。

(二)红外光谱的特征频率

1. 分子结构与红外特征频率的关系

红外光谱是振动光谱,主要反映分子结构中振动能级的变化。近红外区($13500\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$)主要研究有机化合物分子结构中基团的倍频和合频吸收;远红外区($400\text{cm}^{-1} \sim 10\text{cm}^{-1}$)主要研究有机化合物的骨架振动、晶格振动吸收以及含有重金属原子的化合物的红外吸收;而中红外区($4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$)是有机化合物的基频振动吸收集中区域,也是红外光谱研究的重点。

红外光谱所研究的分子振动能级变化表明:分子中特定组成的基团以一种方式振动时,其振动的频率总是出现在相对范围固定的、较小的频率区段,分子结构中的其他组成部分对此频率的影响小得多,也就是说,同一种基团处在不同的分子结构中,其振动的力常数是不会发生很大的改变,换句话说,同种基团在不同分子中的基团振动频率基本相同,所以,把经常出现在红外光谱特征吸收区域的强吸收带(它能鉴定某基团)称作该基团的特征吸收带,其振动频率称为基团特征频率。

根据谐振子模型理论,基团的振动吸收谱带出现的位置,主要取决于分子结构中成键原子的质量和键力常数,以公式(1-1)表示如下:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{式(1-1)}$$

其中: ν —振动频率(以波数表示, cm^{-1}),

c —光速,

μ —原子的折合质量,即 $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \times N$

k —键力常数,单键: $k = 4 \sim 6 \times 10^5$ 达因/厘米、双键: $k = 8 \sim 12 \times 10^5$ 达因/厘米、叁键: $k = 12 \sim 18 \times 10^5$ 达因/厘米,

N —阿佛伽德罗常数。

若以 k 常数代表($k = k \cdot 10^5$)键力常数, M_1 、 M_2 代表成键原子的原子量,可以将式